

ТЕХНЕЦИЙ — ЭЛЕМЕНТ 43

А. Н. Мурин, В. Д. Нефедов, Ю. А. Рюхин, М. А. Торопова

ОГЛАВЛЕНИЕ

История открытия	274
Идентификация изотопов элемента 43	275
Поиски в природе радиоактивных изотопов технеция	278
Электронная конфигурация и валентные состояния технеция	280
Элементарный технеций	280
Свойства металлического технеция	282
Соединения семивалентного технеция	282
Соединения шестивалентного технеция	286
Соединения пентавалентного технеция	287
Соединения четырехвалентного технеция	288
Соединения +3-, +2-, +1- и —1-валентного технеция	288
Методы выделения радиоактивных изотопов технеция	289
Применение технеция	

ИСТОРИЯ ОТКРЫТИЯ

В 1871 г. Д. И. Менделеев предсказал существование элемента с атомным номером 43 и дал ему название «экамарганец», определив тем самым его положение в периодической системе¹.

Однако, элемент 43 долгое время не был выделен и идентифицирован.

Многочисленные попытки найти элемент 43 в природе, основанные на предположении, что этот элемент является аналогом марганца и некоторых платиновых металлов, не привели к положительным результатам²⁻¹³.

Весьма характерна в этом отношении работа Огава⁸, в которой автор сообщает, что ему удалось выделить новый элемент из молибденита, торинита и некоторых других минералов. Этот «новый элемент» обладал многими из свойств, предсказанных для элемента 43. Огава назвал этот элемент «ниппонием» и описал свойства некоторых его соединений.

В 1925 г., основываясь на данных рентгеноспектрального анализа, Ноддак с сотрудниками¹² заявили об открытии ими элемента 43, для которого они предложили название «мазурий». Как видно из нижеприводимых данных, наблюдаемые ими линии рентгеновского спектра (которые были приписаны элементу 43) приблизительно соответствовали линиям этого элемента, вычисленным из соотношения Мозли с учетом констант экранирования*.

	K_{α_1}	K_{α_2}	K_{β_1}
Найденная длина волны, Å	0,672	0,675	0,601
Вычисленная длина волны линии, Å	0,6734	0,6779	0,6000

Относительная интенсивность линий мазурия и рения указывала на одинаковое содержание обоих элементов в изучаемых образцах.

* Позднее Ноддаки показали, что линии мазурия значительно слабее линий рения.

Исходя из положения мазурия в периодической системе, Ноддак описал некоторые его физические и химические свойства. Он полагал, что атомный вес мазурия должен лежать между 98 и 99, плотность — 11,5, т. пл. элементарного мазурия — 2300°. Низшие окислы мазурия (MaO , Ma_2O_3 , MaO_2) должны быть окрашены в желтый цвет и, вероятно, нерастворимы в кислотах. Далее автор указывает, что высшие окислы (MaO_3 и Ma_2O_7) лишь слегка окрашены и при взаимодействии с водой должны давать кислоты, аналогичные марганцевой и надмарганцевой.

Примерно год спустя результаты исследований Ноддака были опровергнуты Прандтлем¹³. Таким образом, значительное время никакими достоверными экспериментальными доказательствами существования стабильных изотопов элемента 43 наука не располагала. Данные ядерной физики указывают на то, что у этого элемента стабильные изотопы должны отсутствовать¹⁴.

Единственно возможными методами получения технеция являются различного рода ядерные превращения.

Впервые элемент 43 был получен Сегре и Перье¹⁵ искусственным путем в 1937 г. при бомбардировке ядер молибдена дейтонами. Это был первый элемент, полученный искусственным путем; поэтому Сегре и Перье называли его «технеций». Позднее были исследованы многие другие ядерные реакции, приводящие к образованию различных изотопов этого элемента.

В настоящее время основным источником получения технеция в относительно больших количествах является деление ядер урана¹⁷. В результате работы ядерного реактора, наряду с другими продуктами деления, образуется один из наиболее долгоживущих изотопов технеция — Tc^{99} . Выход этого изотопа при делении урана 235 на тепловых нейтронах равен приблизительно 6,2%. По грубым подсчетам Гана получение в урановом реакторе 10⁴ г плутония приводит к накоплению среди других продуктов деления примерно 150 г Tc^{99} ¹⁸. Имеются и другие данные, согласно которым в реакторе, работающем с мощностью 10⁵ kW, образуется в сутки примерно 2,5 г технеция*. Указанная мощность реактора соответствует производству плутония ~100 г в сутки. Таким образом, получение 10 кг плутония приводит к образованию ~250 г технеция. Общее количество этого элемента, полученное в результате работы многочисленных установок, работающих с целью получения ядерного горючего (плутония), по-видимому, исчисляется десятками или даже сотнями килограммов. Из этого следует, что химия технеция может быть также хорошо изучена, как и химия многих других элементов.

В настоящее время искусственным путем получено 19 изотопов и ядерных изомеров технеция. Методы их получения и некоторые ядерные характеристики приведены в табл. 1.

Представляют интерес работы, посвященные изучению влияния электронной плотности^{19–21}, давления²² и температуры²³ на постоянную распада (λ) Tc^{99} .

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ИЗОТОПОВ ЭЛЕМЕНТА 43

Принадлежность активности, возникающей при облучении молибдена дейтонами и нейтронами, элементу 43 была установлена как методом химической идентификации^{24–28}, так и другими методами²⁹.

Метод химической идентификации состоит в наблюдении за поведением радиоактивных изотопов при процессах разделения элементов-носителей, вводимых в раствор облученного вещества. Если при этом ак-

* Количество технеция, получаемое при облучении Mo дейтонами, составляло ~ 10⁻¹⁰ г.

ТАБЛИЦА 1
Изотопы технеция ¹⁸.

Массовое число	Тип радиоактивного распада	Период полурас- пада	Энергия испускаемых частиц MeV		Метод получения
			β	γ	
92	э. з., β^+	4,5 минуты	4,1	1,3	$\text{Mo}^{92}(d, 2n) \text{Tc}^{92}$
93 ^m	э. з., и. п.	45 минут		0,39	$\text{Mo}^{92}(d, n) \text{Tc}^{93m}$
93	э. з., β^+	2,7 часов	0,8	1,3	$\text{Mo}^{92}(d, n) \text{Tc}^{93}$
94	β^+ (75%) э. з. (25%)	53 минуты	2,4	0,87 (98%), 3,27 (2%)	$\text{Mo}^{94}(p, n) \text{Tc}^{94}$; $\text{Mo}^{94}(d, 2n) \text{Tc}^{94}$; $\text{Ru}^{94} \xrightarrow{\beta^+} \text{Tc}^{94}$
95 ^m	э. з. (96%) β^- (0,2—0,6%) и. п. (3%)	60 дней	0,4	0,039	$\text{Mo}^{92}(\alpha, p) \text{Tc}^{95m}$; $\text{Mo}^{95}(p, n) \text{Tc}^{95m}$; $\text{Mo}^{95}(d, 2n) \text{Tc}^{95m}$; $\text{Ru}^{95}(n, p) \text{Tc}^{95m}$.
95	э. з.	20 часов		0,93 (5%), 1,07 (5%), 0,76 (90%).	$\text{Mo}^{95}(p, n) \text{Tc}^{95}$; $\text{Mo}^{95}(d, 2n) \text{Tc}^{95}$; $\text{Mo}^{92}(\alpha, p) \text{Tc}^{95}$; $\text{Mo}^{94}(d, n) \text{Tc}^{95}$; $\text{Ru}^{95} \xrightarrow{\beta^+} \text{Tc}^{95}$.
96 ^m	и. п.	52 мин.		0,034	$\text{Mo}^{96}(p, n) \text{Tc}^{96m}$
96	э. з.	4,2 дня		0,238, 0,312, 0,415 0,560, 0,771, 0,806 0,842, 1,078, 1,119 1,187	$\text{Nb}^{93}(\alpha, n) \text{Tc}^{96}$; $\text{Mo}^{95}(d, n) \text{Tc}^{96}$; $\text{Mo}^{96}(d, 2n) \text{Tc}^{96}$.
97 ^m	и. п.	90 дней		0,096	$\text{Mo}^{97}(d, 2n) \text{Tc}^{97m}$; $\text{Mo}^{97}(p, n) \text{Tc}^{97m}$ $\text{Ru}^{97} \xrightarrow{h\nu} \text{Tc}^{97m}$; $\text{Mo}^{96}(d, n) \text{Tc}^{97m}$
97	э. з.	$> 10^4$ лет			$\text{Mo}^{97}(d, 2n) \text{Tc}^{97}$; $\text{Tc}^{97m} \xrightarrow{\text{и. п.}} \text{Tc}^{97}$
98	β^- ; э. з.	$> 10^5$ лет	2,1	0,2 0,86	$\text{Mo}^{98}(p, n) \text{Tc}^{98}$

99m	и. п.	6 часов		0,0020 ± 0,0001 0,1403 ± 0,0005 0,1423 ± 0,0005		$ \begin{array}{c} \text{Mo}^{99} \xrightarrow{\beta^-} \text{Tc}^{99m} \xrightarrow{87\%} \text{Tc}^{99m} \xrightarrow{\text{и. п.}} \text{Tc}^{99} \xrightarrow{\beta^-} \text{Ru}^{99} \\ \text{Ru}^{99} (n, p) \text{Tc}^{99m} \\ \text{Tc}^{99m} \xrightarrow{\text{и. п.}} \text{Tc}^{99} \\ \text{U} (\Phi) \text{Tc}^{99} \\ \text{Mo}^{100} (p, n) \text{Tc}^{100} \\ \text{Mo}^{100} (d, n) \text{Tc}^{101} \\ \text{Ru}^{102} (\gamma, p) \text{Tc}^{101} \\ \text{Rh}^{103} (\gamma, 2p) \text{Tc}^{101} \\ \text{U} (\Phi) \dots \end{array} $
99	β ⁻	2, 12 · 10 ⁵ лет	0, 293	Нет γ		
100	β ⁻	15, 8—17, 5 сек.	2, 4	0, 6		
101	β ⁻	14, 3—16, 5 мин.	1, 2	0, 3		
102	β ⁻	25 сек.				
104	β ⁻	3, 8 ± 0, 2 сек.				
105	β ⁻	Корот.				
107	β ⁻	1, 5 сек.				

тивность следует за определенным элементом-носителем, то это служит верным признаком того, что она принадлежит изотопу данного элемента или изотопу его ближайшего аналога.

Химическая идентификация элемента 43, получаемого по реакции $\text{Mo} (d, n) \text{Tc}$, осуществлялась следующим образом. Поверхность облученной молибденовой мишени растворяли в смеси азотной и соляной кислот, и раствор выпаривали досуха. Осадок растворялся в воде, содержащей несколько капель концентрированного аммиака, и полученный раствор разделяли на несколько порций.

Так как в данном случае изотопы элемента 43 получались по реакции (d, n) , то возможно было использовать ограниченное число носителей (цирконий, ниобий, тантал и рутений), радиоактивные изотопы которых могли возникнуть или в результате основной реакции на элементе мишени или в результате побочных реакций на элементе мишени и примесях. Поскольку стабильный изотоп элемента 43 в природе отсутствует, необходимо было в качестве носителя для этого элемента использовать его ближайший аналог — рений.

К первой части раствора добавляли сульфат циркония и производили осаждение циркония в виде ZrO_2 аммиаком. Осадок этого соединения оказался совершенно неактивным. Отсюда следовало, что присутствовавшая в мишени активность не принадлежала изотопам циркония.

Ко второй части добавляли щелочной раствор танталата и производили осаждение Ta_2O_5 при помощи разбавленной серной кислоты. Осадок также оказался неактивным. Это свидетельствовало о том, что активность не принадлежала изотопам тантала.

К третьей части раствора добавляли перренат калия и производили осаждение молибдена в виде оксихинолята. При этом

оказалось, что осадок захватывал лишь небольшую часть активности, которая почти полностью удалялась при повторном осаждении.

Таким образом, заметные количества радиоактивных изотопов молибдена в облученной мишени также отсутствовали.

Из всех этих опытов можно было сделать вывод, что присутствовавшая в мишени активность могла быть обусловлена или изотопами технеция или изотопами рутения. Для того чтобы показать, что эта активность принадлежала изотопам элемента 43, необходимо было провести дополнительные операции по разделению. Для этого из фильтрата после выделения молибдена осаждали сульфид рения. Осадок растворяли в 5%-ном едком натре и раствор обрабатывали при нагревании избытком перекиси водорода. После добавления к нему соли рутения раствор подкисляли разбавленной серной кислотой и при помощи нитрона производили осаждение перренат-иона. При этом активность количественно переходила в осадок.

Таким образом было доказано, что при облучении молибдена дейтонами образуются изотопы элемента 43.

В дальнейшем для идентификации некоторых изотопов технеция был использован метод характеристических фильтров, основанный на наблюдении за поглощением характеристических рентгеновских излучений, возникающих при изомерных переходах в специально подобранных веществах²⁹.

Спицын и Кузина³⁰ выделили недавно технеций из молибденового ангидрида, облученного тепловыми нейтронами в ядерном реакторе, и идентифицировали Tc^{99} при помощи химического, радиометрического и спектрального методов. Спектроскопическое определение технеция проводили на стеклянном трехпризменном спектрографе с автоколлимационной камерой ($f=1300$ см). На спектре, полученном при сжигании образца, были обнаружены характерные для технеция линии.

ПОИСКИ В ПРИРОДЕ РАДИОАКТИВНЫХ ИЗОТОПОВ ТЕХНЕЦИЯ

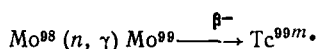
Подробное исследование свойств технеция, полученного искусственным путем, и, в частности, тщательное изучение эмиссионного спектра, выполненное в 1950 г. Меггерс и Скрибнер³¹, позволило заняться дальнейшими поисками этого элемента в природе. В 1951 г. Мур сообщила о возможности присутствия в солнечном спектре слабых линий ионизованного технеция³². Год спустя Мерилл³³ при помощи студийного телескопа получил спектрограммы, обнаруживающие несколько линий технеция в спектре молодых звезд. Эти результаты можно объяснить, исходя из предположения о том, что в звездах S-типа осуществляется синтез технеция.

В 1953 г. Хибиет с сотрудниками³⁴ в результате тщательного исследования спектральных линий Солнца (3195—25 Å и 3298—86 Å) определили, что содержание технеция на Солнце составляет $2,1 \cdot 10^{-11}$ — $2,6 \cdot 10^{-11}$.

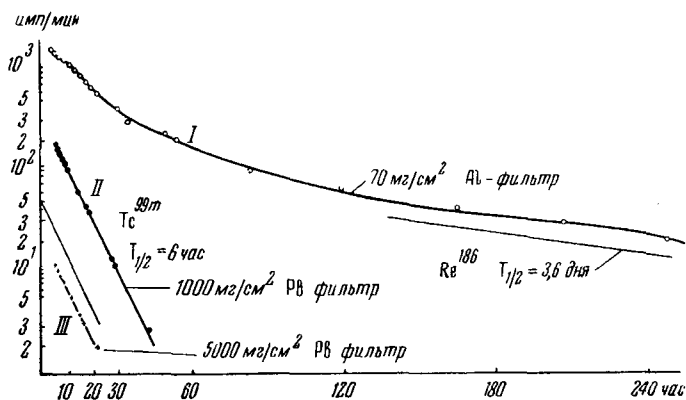
Поискам в природе долгоживущих изотопов технеция посвящена опубликованная в 1954 г. работа Герра³⁵. В качестве объектов исследования им были взяты образцы молибденового блеска с высоким содержанием рения. Несколько молибденовых минералов, содержащих рений, были обработаны с целью приготовления концентратов последнего. Таким образом было получено ~370 г молибденового блеска с 0,3% содержанием рения. Материал был обработан дистилляцией с $HClO_4$ для выделения содержащей технеций рениевой фракции. Во избежание потерь технеция все операции производились в присутствии короткоживущего радиоактивного изотопа этого элемента как индикатора. Из рениевой фракции производили осаждение $As(Ph)_4ReO_4 \cdot As(Ph)_4TcO_4$. Далее, многократной дистилляцией из $HClO_4$ и осаждением из 9 N соля-

ной кислоты сероводородом производили возможно более полное удаление рения. Из полученного таким образом сильно обогащенного технецием раствора (количество технеция в нем было практически невесомое) производили осаждение $\sim 1,5$ мг сульфида меди. Сульфид меди с выделенным вместе с ним технецием был подвергнут нейтронному облучению в реакторе (поток нейтронов $1,2 \cdot 10^{12}$ нейтр./см²сек). Особый интерес при этом представлял ядерный изомер технеция — Tc^{99m} ($T=6,6$ часа). Обнаружение в полученном препарате активности, распадающейся с указанным периодом, позволило бы сделать заключение о том, что Tc^{99m} возникал вследствие захвата нейтрона ядром изотопа технеция — Tc^{98} .

Следовало, однако, иметь ввиду, что Tc^{99m} мог возникнуть также в результате активации Mo^{98} и последующего распада Mo^{99} согласно схеме:



Контрольные опыты, выполненные со значительно большими количествами молибдена показали, что в аналогичных условиях по реакции (n, γ) может возникнуть лишь очень малая активность Tc^{99m} .



Несмотря на то, что тщательная химическая очистка исключала присутствие молибдена в облученном образце, тем не менее, после облучения в ней обнаруживалась активность, распадающаяся с периодом Tc^{99m} (6,6 часа). Результаты измерений представлены на рисунке. Здесь кривая *I* дает изменение активности, полученной в результате девятичасового облучения образца в реакторе, измеренной с алюминиевым фильтром 70 мг/см^2 . Кривая в целом носит нелинейный характер и содержит долгоживущую компоненту с периодом полураспада, соответствующим Re^{186} . Таким образом, применявшийся метод очистки не привел к полному удалению примеси рения.

Распад активности при измерении препарата со свинцовым фильтром показан на кривых *II* и *III*. Наблюдаемый при этом распад происходит с периодом, весьма близким к периоду Tc^{99m} . Эта активность может быть приписана невесомым количествам Tc^{99m} , возникающего при захвате нейтрона одним из изотопов технеция — Tc^{98} , присутствовавшим в облученном образце в очень малых количествах.

В 1956 г. Бойд с сотрудниками³⁶ провели поиски технеция в различных минералах, используя для исследования спектрохимический, активационный и масс-спектрометрический методы. Результаты этой работы представлены в табл. 2 и показывают, что в некоторых минералах технеций присутствует в исчезающе малых количествах.

ТАБЛИЦА 2

Содержание технеция в некоторых объектах

Образец	Метод определения	Содержание технеция, г/кг
MoS ₂ (Клаймакс, Колорадо)	спектрохимический	$<4 \cdot 10^{-10}$
KReO ₄ чистый	то же	$<8 \cdot 10^{-9}$
KReO ₄ чистый	»	$<8 \cdot 10^{-9}$
MoS ₂ (Невада)	»	$<1,5 \cdot 10^{-9}$
MoS ₂ (Майами, Аризона)	спектрофотометрич.	$<1,8 \cdot 10^{-7}$
MoS ₂ » »	активационный	$<10^{-9}$
MoS ₂ » »	спектрохим.	$<1,7 \cdot 10^{-9}$
MoS ₂ (Невада)	активационный	$8,3 \cdot 10^{-11}$
Осмий-иридиевый концентрат	активационный	$1,3 \cdot 10^{-10}$
Летучие продукты обжига Мо	спектрохимич.	$<1,6 \cdot 10^{-8}$
Иттро-танталин (зап. Африка)	»	$<1,3 \cdot 10^{-8}$
Железо-никелевый метеорит	масс-спектрометр	$<6 \cdot 10^{-11}$
	спектрохимич.	$<4,5 \cdot 10^{-10}$

Авторы предполагают, что происхождение технеция в земной коре связано, с одной стороны, с активацией молибдена, ниобия и рутения жестким космическим излучением, с другой, — с процессом спонтанного деления урана.

ЭЛЕКТРОННАЯ КОНФИГУРАЦИЯ И ВАЛЕНТНЫЕ СОСТОЯНИЯ ТЕХНЕЦИЯ

Спектр нейтрального атома технеция до настоящего времени не был расшифрован. Можно думать, что в основном состоянии атомы технеция обладают электронной конфигурацией $4s^2 4p^6 4d^6 5s(6d_{1/2})$ или $4s^2 4p^6 4d^5 5s^2(6s_{1/2})$ ³⁷.

Исходя из близости свойств технеция с рением, химия которого изучена достаточно подробно, для технеция можно было ожидать наличия ряда валентных состояний: +7, +5, +4, +6, +2, 0, —1. В настоящее время экспериментально установлено наличие степеней окисления —1 (малодостоверно), 0, +2, +4, +5, +6, +7 ³⁷. Наиболее характерным и наиболее устойчивым состоянием является +7.

ЭЛЕМЕНТАРНЫЙ ТЕХНЕЦИЙ

Флэг и Блейндер ³⁸ были, по-видимому, первыми, кому удалось получить невидимые пленки металлического технеция. Используемый этими авторами метод выделения состоял в следующем: облученную дейтонами пластинку молибдена растворяли в царской водке. Раствор выпаривали досуха в присутствии избытка аммиака. Затем производили повторное упаривание с аммиаком, пока осадок MoO₃ не становился совершенно белым. Осадок MoO₃, растворяли в 15N растворе аммиака и после подкисления его соляной кислотой к нему добавляли ацетат аммония. Раствор нагревали до кипения и производили осаждение молибдена 1 N раствором азотнокислого серебра, взятым в десятикратном избытке. Осадок Ag₂MoO₄ отфильтровывали, промывали 0,5% раствором азотнокислого серебра. Избыток AgNO₃ удаляли из фильтрата осаждением NH₄J, к фильтрату добавляли царскую водку и смесь нагревали при одновременном добавлении азотной кислоты. Наконец, добавляли концентрированную серную кислоту, раствор нагревали до появления тяжелых паров, разбавляли дистиллированной водой и подвергали электролизу. Количество полученного технеция не превышало ко-

личества, содержащегося в невидимой радиоактивной пленке на поверхности электрода.

Первые «видимые» образцы соединений технеция были получены Паркером с сотрудниками³⁹, которым удалось выделить его в количестве нескольких миллиграммов из продуктов деления урана при помощи дистанционных методов. Стержень облученного урана растворяли в соляной кислоте (30%). Образовавшийся в результате растворения UCl_4 окисляли при помощи 30% перекиси водорода до UO_2Cl_2 . Избыток H_2O_2 удаляли обработкой жидким бромом. К полученному таким образом раствору хлористого уранила добавляли PtCl_2 и производили осаждение сероводородом. При этом технеций осаждался в виде сульфида вместе с носителем — PtS . Осадок сульфидов растворяли в смеси 30% перекиси водорода и 19% аммиака, и раствор выпаривали досуха. Полученный розовый осадок содержал в качестве одной из составных частей пертехнетат аммония. Дальнейшее отделение осуществлялось дистилляцией Tc_2O_7 из 18 *N* серной кислоты. Эта работа имеет непосредственное отношение к дальнейшим исследованиям, связанным с получением макроколичеств как самого технеция, так и его соединений.

Металлический технеций в количестве примерно 100 μg был получен в 1948 г. Фридом⁴⁰, а затем в количестве долей грамма рядом других исследователей^{41–43}.

Фрид в качестве исходного вещества применял очень чистый пертехнетат аммония NH_4TcO_4 . Применявшаяся им методика получения технеция состояла в следующем. Горячий раствор пертехнетата аммония в 4 *N* соляной кислоте (концентрация технеция составляла 1 *мг/мл*) помещали в микроконус и через него пропускали сероводород. Медленно образующийся темно-коричневый осадок сульфида технеция (Tc_2S_7) отделяли от раствора центрифугированием, тщательно промывали и высушивали в вакууме при комнатной температуре. Сульфид помещали в кварцевый капилляр, который присоединялся к системе, позволяющей, с одной стороны, создавать над поверхностью нагретого сульфида атмосферу водорода и, с другой, — удалять образующиеся при восстановлении легколетучие и газообразные продукты. В результате попеременной обработки Tc_2S_7 при 1100° водородом и откачивания летучих продуктов реакции были получены первые макрообразцы металлического технеция. Элементарная природа их была подтверждена Муни рентгеноструктурными исследованиями⁴⁴. Современные масштабы выделения технеция из продуктов деления позволили другой группе исследователей⁴⁵ получить образцы спектрохимически чистого технеция в количестве 0,6 г. В качестве исходного материала применяли изоморфную смесь $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{ClO}_4 \cdot \text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{TcO}_4$. Этот чрезвычайно устойчивый к действию обычных реагентов осадок разлагался при помощи смеси концентрированных серной и хлорной кислот. Около 0,2 г технеция, первоначально присутствовавшего в 3—4 г $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{ClO}_4$, растворенного в 1000 *мл* концентрированной серной кислоты, подвергали 24 часовому электролизу в ячейке с большим платиновым катодом (плотность тока 10 mA/cm^2 , напряжение 2—3 В). Выделяющийся в результате электролиза черный осадок сушили и переводили в стеклянную дистилляционную аппаратуру, где он и растворялся в смеси, содержащей по 5 *мл* концентрированных азотной, хлорной и серной кислот. После завершения первоначально бурно развивающейся реакции растворения, технеций дистиллировали из хлорной кислоты в виде Tc_2O_7 и улавливали в приемнике с разбавленным раствором аммиака. Дистиллат подкисляли соляной кислотой, обрабатывали бромной водой, после чего производили осаждение сульфида технеция, коагуляция которого ускорялась нагреванием на водяной бане. Свежевыделенный осадок сульфида технеция легко растворялся в смеси $\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$. Полученная в резуль-

гате выпаривания раствора смесь $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{NH}_4\text{TcO}_4$ восстанавливалась водородом в платиновой лодочке. Первая стадия восстановления, выполняемая при низкой температуре, предотвращала потери NH_4TcO_4 вследствие сублимации низших окислов технеция. Окончательная стадия восстановления при $500\text{--}600^\circ$ приводила к сублимации $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и получению очень чистых образцов металлического технеция.

СВОЙСТВА МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ТЕХНЕЦИЯ

Металлический технеций представляет собой серебристо-коричневую массу, тускнеющую во влажном воздухе. В результате рентгенографических исследований^{46–48} было установлено, что металлический технеций кристаллизуется в плотно упакованной гексагональной системе, полностью аналогичной системе, в которой кристаллизуются соседние с ним элементы — рений, рутений, осмий. Элементарная ячейка содержит два атома и имеет следующие параметры:

$$a = 2,735 \pm 0,001 \text{ \AA}$$

$$c = 4,391 \pm 0,0001 \text{ \AA}$$

Вычисленная из данных рентгеновского анализа плотность оказалась равной $11,487 \text{ г/см}^3$ при предположении, что атомный вес технеция равен 99. Определенный в работе⁴⁵ на основании данных химического анализа миллиграммовых количеств Tc_2O_7 , атомный вес оказался равным $98,8 \pm 0,1$. Этот результат достаточно хорошо согласуется с результатами масс-спектрографического определения (98,813). Температура плавления технеция должна быть $\sim 2300^\circ$. Из других физических свойств технеция следует отметить сравнительно недавно установленную сверхпроводимость этого элемента⁴⁹. Критическая температура (температура, при которой начинает обнаруживаться явление сверхпроводимости) для элементарного технеция оказалась наивысшей из всех известных для простых веществ ($T_{\text{кр}} = 11,2^\circ\text{K}$). Опыты по изучению сверхпроводимости проводили с образцами Tc^{99} высокой степени чистоты (99,9%). Парамагнитная чувствительность на 1 г составляет: $2,5 \cdot 10^{-6}$ при 102°K ; $2,7 \cdot 10^{-6}$ при 298°K ; $2,9 \cdot 10^{-6}$ при 780°K , т. е. значительно больше чем для рения⁵⁰.

Из наиболее интересных ядерных свойств Tc^{99} укажем на очень малое сечение активации тепловыми нейтронами.

По данным Фрида⁴⁰, впоследствии подтвержденным исследованием Коббла⁴⁵, металлический технеций не растворяется в холодной и горячей концентрированной и разбавленной соляной кислоте. В отличие от металлического рения он не растворяется также заметно в смеси перекиси водорода и раствора аммиака. Металл легко растворяется в царской водке и азотной кислоте. При сгорании в кислороде технеций образует летучий при 300° окисел Tc_2O_7 , имеющий розовую окраску. Элементарный технеций значительно труднее, чем рений, реагирует с хлором.

Несмотря на то, что удельная активность чистого технеция невелика (17 мС/мг), он может при некоторых условиях представлять серьезную радиационную опасность. Сухие препараты этого элемента дают дозу облучения на их поверхности 10 рентген/час/100 мг. К счастью, излучение технеция (β^- -частицы с максимальной энергией 300 keV) практически полностью поглощается стенками обычной химической посуды.

Данные относительно специфической радиологической токсичности технеция в настоящее время отсутствуют.

СОЕДИНЕНИЯ СЕМИВАЛЕНТНОГО ТЕХНЕЦИЯ

Наиболее устойчивой и характерной степенью окисления технеция является его семивалентное состояние. Это состояние возникает в ре-

зультате непосредственного окисления технеция при высокой температуре кислородом, а также при обработке его растворов такими реагентами, как азотная кислота, царская водка и др.⁵¹ Существование этого валентного состояния и, в частности, иона пертехнетата, было установлено на ранних стадиях изучения химии технеция в результате чисто радиохимических исследований. На существование семивалентного технеция в растворах указывают данные по соосаждению технеция с перренатами и перхлоратами. Сегре с сотрудниками²⁷, рассматривая возможность отделения технеция от его ближайшего аналога рения, провел опыты по определению коэффициента кристаллизации для системы $KReO_4 - KTcO_4 - H_2O$. Опыты производились следующим образом: к раствору $KReO_4$ добавляли определенное количество раствора технеция. Смесь частично выпаривалась при постоянной температуре до выделения кристаллов после чего производили измерение активности кристаллов и маточного раствора. Среднее значение коэффициента кристаллизации, полученное из нескольких опытов, оказалось равным 2,6. Однако разные опыты приводили к значениям коэффициента кристаллизации, колеблющимся между 2,2 и 3,7.

Значительный разброс данных был связан, по-видимому, с одной стороны, с недостаточно строго определенными условиями опытов, и, с другой, — с несовершенством применяемой методики измерения.

Подобные же опыты были выполнены с использованием в качестве макрокомпонента перрената цезия и привели к значениям коэффициента кристаллизации, равным 0,75.

В настоящее время известно, что в качестве носителей семивалентного технеция (иона пертехнетата) могут служить перренат таллия, нитрона и тетрафениларсония⁴⁵.

Можно полагать, что подобно рению, технеций дистиллируется в форме высшего окисла Tc_2O_7 , получающегося в результате дегидратации $HTcO_4$. Повышенная летучесть технеция обнаруживалась в различных опытах: а) после дейтонной бомбардировки мишени из спрессованной трехокси молибдена с добавлением рения технеций вместе с Re_2O_7 возгонялся в токе кислорода при нагревании смеси до 550° , а MoO_3 оставалась в мишени¹⁵; б) при перегонке смеси технеция и рения из концентрированной хлорной кислоты технеций появлялся уже в первой фракции, в то время как рений отгонялся лишь в последних фракциях; в) при дистилляции из горячих концентрированных растворов серной кислоты технеций улетучивался медленно. Рений при этом перегонялся быстро и количественно. Добавление к таким растворам сильного окислителя (например, бихромата калия) приводит к тому, что технеций улетучивается быстрее и полнее чем рений^{52, 53}.

Хроматография крайне разбавленных растворов технеция³⁸ показала, что в растворах $H_2SO_4 + HNO_3$ технеций находится в форме аниона. При пропускании подобных растворов через колонку с кислой окисью алюминия (анионная форма) наблюдалось полное поглощение технеция. В противоположность этому поглощение его как катиона основной окисью алюминия не происходит. Обработка растворов технеция некоторыми восстановителями (HCl , $SnCl_2$ и др.) вызывает определенные изменения в хроматографическом поведении этого элемента.

Подобные изменения (уменьшение поглощения на анионной форме окиси алюминия и увеличение поглощения на катионной форме) могут быть связаны с восстанавливающим действием указанных реагентов, то есть с переходом анионной формы технеция в его катионную форму.

Холл и Джонс⁵⁴ исследовали ионнообменное поведение технеция (+7) в состоянии крайнего разведения на анионите IRA-400. В щелочной среде технеций также как и молибден удерживается на смоле, с которой Mo элюируется 10% раствором Na_2CO_3 или 1 N $K_2C_2O_4$. Технеций удерживается анионитом и может быть элюирован 0,5 M рас-

втором роданида натрия. Эти данные указывают, что технеций в состоянии крайнего разведения в кислых растворах находится в форме аниона TcO_4^- .

Вычисление величины электрохимического потенциала для процесса $\text{Tc} - \text{TcO}_4$ на основании результатов опытов по катодному восстановлению из крайне разбавленных окисленных растворов технеция и сопоставление его со стандартным потенциалом для процессов $\text{Mn} - \text{MnO}_4^-$ и $\text{Re} - \text{ReO}_4^-$ привели к значению $-0,41 \text{ V}$, лежащему между $-0,78$ (стандартный потенциал для реакции $\text{Mn} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 7e$) и $-0,15$ (стандартный потенциал для реакции $\text{Re} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{ReO}_4^- + 8\text{H}^+ + 7e$)^{38, 55}.

Исследования Бойда⁴¹ с сотрудниками, выполненные с макроколичествами технеция, позволили получить совершенно надежные данные в отношении существования высшего окисла Tc_2O_7 и соответствующей кислоты (HTcO_4).

Фрид⁴⁰, впервые наблюдавший горение металлического технеция, высказал предположение, что образующийся при этом окисел имел формулу

ТАБЛИЦА 3

Вес осадка, мг	Количество мг-экв., если окисел имеет состав Tc_2O_7	Количество мг-экв., если окисел имеет состав TcO_3	Количество мг-экв. OH , израсходован- ное на нейтрализацию
157,7 70,11	1,017 0,4524	2,146 0,9538	1,019 0,4561
Количество полученных мг-экв NH_4TcO_4			1,020 0,4564

TcO_3 . Однако, как показали более поздние исследования, состав этого окисла отвечает формуле Tc_2O_7 . Опыты Бойда⁴¹, которые привели к последнему заключению, состояли в следующем. Небольшое количество металлического технеция сжигали в сухом кислороде при $400-600^\circ$. При этом образовывался легкий, желтый, гигроскопичный окисел (т. пл. $= 113 \pm 0,1^\circ$), который повторно очищали сублимацией в кварцевой трубке. Определенное количество этого вещества рас-

творялось в воде. Потенциометрическое титрование его $0,05 \text{ M}$ раствором аммиака позволило получить кривые, характерные для сильных одноосновных кислот. Нейтрализованный раствор выпаривали досуха в платиновой чашке при 95° , количество осадка было определено взвешиванием. Результаты двух таких опытов приведены в табл. 3.

Исходя из этих результатов был сделан вывод, что состав желтого окисла соответствует формуле Tc_2O_7 . Интересно отметить, что рентгенографические исследования этого соединения показали, что оно неизоморфно аналогичному соединению рения.

Дальнейшие опыты, выполненные Бойдом⁴¹ с сотрудниками, были связаны с выделением гидрата $\text{Tc}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и установлением его состава. С этой целью одномолярный водный раствор Tc_2O_7 медленно выпаривали при комнатной температуре над концентрированной серной кислотой. При этом он становился сначала желтым, затем темно-желтым, темно-красным и, наконец, происходило выделение темно-красных гигроскопичных кристаллов, которые, будучи оставлены на воздухе, жадно поглощали воду.

Было высказано предположение, что полученные кристаллы являются гидратом $\text{Tc}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Раствор, содержащий точно известное количество гидрата, нейтрализовался аммиаком, после чего производили его выпаривание, а затем высушивание и определение веса осадка NH_4TcO_4 . Ниже приводятся результаты, полученные при анализе желто-красного вещества, образующегося при выпаривании водного раствора Tc_2O_7 . Результаты опытов по определению вещества, образующегося при изотермическом выпаривании водных растворов Tc_2O_7 , представлены в табл. 4.

Как видно из табл. 4, состав темно-красных кристаллов соответствует

формуле $\text{Tc}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ или, иначе говоря, «безводной HTcO_4 ». Таким образом, в отличие от бесцветной ренийевой кислоты, соответствующая кислота технеция оказывается интенсивно окрашенной. Характер кривых, полученных при потенциометрическом титровании, указывает на то, что технециевая кислота относится к числу довольно сильных одноосновных кислот.

Некоторые соли технециевой кислоты — пертехнетаты получены в весовых количествах. Например, пертехнетат аммония (NH_4TcO_4) может быть получен в результате прямой нейтрализации и выпаривания водного раствора Tc_2O_7 или при выпаривании раствора, полученного при растворении Tc_2S_7 в смеси $\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$. Чистый NH_4TcO_4 представляет собой кристаллическое негигроскопичное, окрашенное в розовый цвет, вещество, которое не обнаруживает никаких признаков разложения при нагревании при 100° в течение нескольких часов. Соли NH_4TcO_4 , KTcO_4 и AgTcO_4 имеют структуру типа CaWO_4 (47). Водные растворы пертехнетата обнаруживают интенсивную абсорбцию ультрафиолетовой части спектра, что может быть использовано для количественного определения технеция. Было найдено, что для длин волн 2470 Å и 2890 Å закон Бэра выполняется вплоть до концентрации иона пертехнетата 10^{-3} М. Этим методом можно определить до 10^{-8} г технеция⁴¹.

Изучалось восстановление ионов пертехнетата в крайне разбавленных растворах при помощи некоторых реагентов²⁷. Оказалось, что действие цинка, олова, никеля, свинца, меди и ртути в сернокислых растворах, а также смеси концентрированной соляной кислоты с 20% раствором хлористого олова (в отношении 1 : 1) приводит к количественному удалению технеция из раствора. Это указывает на то, что TcO_4^- восстанавливается либо до свободного технеция, либо до какого-то нерастворимого окисла.

Получение весовых количеств чистых соединений Tc_2O_7 и HTcO_4 позволило изучить их термодинамические свойства. Это представляло большой интерес с точки зрения более глубокого понимания химии элементов второй подгруппы седьмой группы периодической системы. Были определены упругости паров HTcO_4 и ее растворов. Упругость паров над твердым и жидким Tc_2O_7 при 20° оказалась соответственно равной 0,65 и 1,0 мм рт. ст. Зависимость упругости паров жидкого и твердого окисла технеция от температуры выражается соответствующими уравнениями:

$$\lg P (\text{мм}) = - \frac{7,969}{T} - 8,97 \lg T + 41,11$$

$$\lg P (\text{мм}) = - \frac{6264}{T} - 12,59 \lg T + 48,36$$

При пропускании сероводорода через кислые растворы пертехнетатов образуется сульфид семивалентного технеция. Паркер с сотрудниками³³ нашли, что из 100 мл подкисленного соляной кислотой раствора (0,4—5 N HCl) сульфид технеция может быть осажден с носителями (ренийем и медью). Этот вопрос был изучен подробно в работе²⁴, в которой была исследована зависимость осаждения микроколичеств технеция от времени и от концентрации соляной кислоты. Имеются также указания о возможности осаждения сульфида технеция из аммиачных растворов.

Сульфид технеция часто является конечным продуктом в общей схеме очистки его от примесей. Процесс концентрирования технеция обычно заканчивается выделением его гептасульфида.

ТАБЛИЦА 4

Вес гидрата $\text{Tc}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, мг	Вес образовавшегося NH_4TcO_4 , мг	Молек. вес гидрата	Соотношение $\text{Tc}_2\text{O}_7 : \text{H}_2\text{O}$
98,1	108,5	327,4	0,97
98,5	108,5	328,6	1,02

Сульфид технеция легко растворяется в холодной смеси аммиака и перекиси водорода с образованием светло-зеленого раствора. Он растворим также в холодном растворе аммиака. В этом отношении он аналогичен Re_2S_7 . Установлено далее, что Tc_2S_7 нерастворим в многосернистом аммонии. Это наблюдение оказалось несколько неожиданным, так как раствор $(\text{NH}_4)_2\text{Sn}$ всегда содержит некоторый избыток NH_4OH . Дальнейшие исследования с весомыми количествами должны дать объяснение этим результатам.

При действии 12 М HCl на раствор KTcO_4 в 18 М H_2SO_4 образуется TcO_3Cl , который может быть экстрагирован четыреххлористым углеродом, хлороформом или гексаном⁵⁶. Другой оксигалогенид технеция — TcO_3F образуется при взаимодействии HTcO_4 или Tc_2O_7 с UF_4 ⁵⁷.

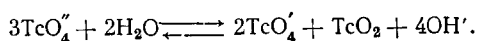
Следует отметить способность Tc^{+7} легко восстанавливаться до низших валентных состояний соляной кислотой, роданидом⁵⁸ и анионообменными смолами⁵⁹.

СОЕДИНЕНИЯ ШЕСТИВАЛЕНТНОГО ТЕХНЕЦИЯ

Данные о существовании степени окисления технеция +6 были получены в результате полярографических исследований⁶⁰. Полярографирование щелочных растворов (2 N NaOH) семивалентного технеция позволило обнаружить волны, соответствующие как восстановлению Tc (+7) в Tc (+6), так и восстановлению Tc (+6) в Tc (+2). Кроме того, при восстановлении семивалентного технеция «мягкими» восстановителями (например, гидразингидратом) в щелочной среде на холоду и при облучении нейтронами молибденовой сини, по-видимому, также возникает валентное состояние +6.

В этом состоянии технеций не экстрагируется кетонами и пиридином и не соосаждается заметным образом с гидроокисью железа. Однако он количественно осаждается с оксихинолятом молибдена, а также с молибдатами серебра и свинца.

Из сравнения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов систем $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4'$ и $\text{ReO}_4^-/\text{ReO}_4'$ в щелочных растворах, равных соответственно $-0,567$ и $+0,7\text{V}$, можно предположить, что в аналогичных условиях потенциал системы $\text{TcO}_4^-/\text{TcO}_4'$ должен быть около $+0,2\text{V}$. Это свидетельствует о том, что в щелочных растворах шестивалентное состояние технеция должно быть сравнительно устойчивым. Однако согласно предположениям Бойда⁶¹ шестивалентный технеций в его водных растворах должен диспропорционировать с образованием соединений четырех- и семивалентного технеция. Эти процессы должны ускоряться с уменьшением щелочности раствора. Действительно, при разбавлении щелочного раствора шестивалентного технеция до концентрации щелочи, равной $0,02-0,05\text{N}$ наблюдается диспропорционирование шестивалентных соединений технеция. После достижения равновесия соотношение валентных форм технеция +7 и +4 оказывается равным 2:1 при практически полном исчезновении шестивалентной формы. Аналогично марганцу и рению процесс диспропорционирования протекает, по-видимому, согласно схеме:



СОЕДИНЕНИЯ ПЯТИВАЛЕНТНОГО ТЕХНЕЦИЯ

О существовании технеция со степенью окисления +5 можно судить лишь на основании полярографических исследований растворов семивалентного технеция. Полярографическое восстановление Tc (+7) в одномольном растворе соляной кислоты приводило к появлению двух

волн, одна из которых обусловлена восстановлением Tc (+7) в Tc (+5)³³.

При восстановлении TcO_4^- в 6—8 М HCl при 100° в первые 2 часа образуется технеций в пятивалентном состоянии, который может быть экстрагирован ксилолом (коэффициент распределения >30)⁶².

СОЕДИНЕНИЯ ЧЕТЫРЕХВАЛЕНТНОГО ТЕХНЕЦИЯ

Существование соединений технеция, соответствующих степени окисления +4, установлено с достоверностью. Первые сведения об этом состоянии были получены уже в опытах, выполненных с субмикроколичествами технеция. Эти опыты показали, что из кислых растворов (0,25—11 М H_2SO_4) технеций количественно соосаждается с сульфидом четырехвалентной платины. Было замечено, что поведение очень малых количеств технеция в кислых растворах весьма напоминает поведение двуокиси марганца. Аналогично рению⁶³, четырехвалентный технеций в присутствии роданид-иона, экстрагируется диэтиловым эфиром из 3*N* соляной кислоты. Химической формой, в виде которой происходит экстрагирование технеция в этом случае, по-видимому, является комплексный ион $\text{Tc}(\text{SCN})_6^-$.

В 1953 г. Коббл с сотрудниками⁶⁴, оперируя с макроколичествами технеция, разработали ряд методов получения двуокиси этого элемента. Было найдено, что TcO_2 получается при восстановлении водных растворов NH_4TcO_4 цинком и соляной кислотой и при пиролизе этого соединения.

По данным Нельсона с сотрудниками⁵⁰ продукт, получаемый при восстановлении пертехнетата аммония цинком и соляной кислотой имеет состав $\text{TcO}_2 \cdot 1,6 \text{H}_2\text{O}$. Состав и структура окиси технеция, полученной путем пиролиза, были установлены при помощи химического и рентгеноструктурного анализов. Двуокись технеция может быть также получена при электролитическом восстановлении семивалентного технеция на платиновом электроде⁶⁰ в щелочной среде.

По сравнению с аналогичными соединениями марганца и рения двуокись технеция более устойчива при нагревании. Если MnO_2 при высоких температурах теряет кислород, превращаясь в MnO , а ReO_2 превращается в Re и Re_2O_7 , то TcO_2 в этих условиях улетучивается без разложения.

При нагревании до 300° $\text{TcO}_2 \cdot 1,6 \text{H}_2\text{O}$ полностью дегидратируется, а при 900—1100° происходит дистилляция безводной TcO_2 . Рентгеноструктурный анализ продукта дистилляции показал, что он идентичен с TcO_2 , полученной при пиролизе HTcO_4 .

Двуокись технеция реагирует с хлором при нагревании до 300°, давая легко гидролизующиеся продукты, которые могут быть разделены дистилляцией.

В атмосфере кислорода и на воздухе двуокись технеция окисляется до Tc_2O_7 .

Работая с макроколичествами технеция Нельсон⁵⁰ получил еще одно соединение четырехвалентного технеция — K_2TcCl_6 . Это соединение получается при восстановлении пертехнетата аммония йодидом калия в солянокислой среде. Рентгеноструктурный анализ показал, что это соединение имеет кубическую решетку и изоморфно аналогичному соединению рения. Это соединение гидролизуеться в более кислых растворах, чем аналогичное соединение рения, образуя двуокись технеция состава $\text{TcO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Хлорид четырехвалентного технеция были получен действием четыреххлористого углерода на Tc_2O_7 при 400°. Выход TcCl_4 по этому методу составляет 79%. Полученный таким образом TcCl_4 представляет собой

мелкие кроваво-красные легко гидролизующиеся кристаллы⁶⁵. Интересно отметить, что рений при этих условиях дает ReCl_3 и ReCl_5 . В этом отношении технеций стоит ближе к марганцу, чем к рению. Вместе с тем, тот факт, что TcCl_4 может быть легко получен в чистом виде говорит о большей устойчивости этого соединения, чем MnCl_4 .

СОЕДИНЕНИЯ +3, +2, +1 и —1-ВАЛЕНТНОГО ТЕХНЕЦИЯ

Соединения трехвалентного технеция совершенно не изучены, существование их предсказывал Ноддак¹². Следует отметить, что аналогичные соединения рения изучены довольно подробно.

Сведения о существовании двухвалентного технеция недостоверны. Указания на наличие этого валентного состояния вытекают из результатов полярографических исследований, а также исследований по соединению этого элемента с сульфидами двухвалентных металлов (меди и кадмия)⁶⁶.

Данные о соединениях технеция, соответствующих степени окисления +1, в настоящее время, по-видимому, отсутствуют. Соответствующие соединения рения получаются при восстановлении разбавленного раствора рениевой кислоты цинком в присутствии соляной кислоты. Выпадающий при этом из раствора черный осадок растворим в азотной кислоте и бромной воде. Состав его отвечает формуле $\text{Re}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Существование соединений технеция, соответствующих степени окисления —1, подтверждено пока лишь результатами полярографических исследований⁶⁷. Следует, однако, отметить, что соответствующие соединения рения не только изучены, но и выделены в достаточно чистом состоянии.

МЕТОДЫ ВЫДЕЛЕНИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ИЗОТОПОВ ТЕХНЕЦИЯ

Известные в настоящее время методы выделения изотопов технеция из продуктов деления или циклотронных мишеней можно подразделить на следующие основные группы:

1. Экстракционные^{35, 39, 68–73}.
2. Хроматографические^{54, 74–80}.
3. Дистилляционные^{15, 52, 53, 81}.
4. Электрохимические⁸².

В качестве примера экстракционного метода выделения Tc из продуктов деления урана можно рассмотреть работу Трибалат⁶⁸. Облученная окись урана растворяется в разбавленной H_2SO_4 и затем раствор обрабатывается персульфатом аммония. Элементарный йод, образующийся при этом, экстрагируют толуолом. Водный раствор после кипячения нейтрализуют $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и повторно обрабатывают персульфатом аммония. После этого семивалентный технеций экстрагируют хлороформным раствором хлористого тетрафениларсония. Таким образом удается получить радиохимически чистые препараты технеция.

В последнее время широкое распространение получили хроматографические методы выделения технеция.

Описан⁵⁴ хроматографический метод выделения технеция с использованием анионообменных смол IRA-40 и др. Облученный нейтронами металлический молибден растворяется в 10% NaOH в присутствии 30% H_2O_2 . При этом технеций оказывается в форме пертехнетата натрия. Избыток H_2O_2 удаляют кипячением. Полученный раствор пропускают через хроматографическую колонку, наполненную смолой Амберлит IRA-400 в перхлоратной форме. Молибден с колонки вымывают 10% NaOH . В этих условиях технеций прочно удерживается смолой и может быть вымыт раствором роданида аммония.

В работе ⁸³ описан хроматографический метод очистки концентратов технеция, выделенных из облученного нейтронами MoO_3 . Технеций отделялся от примесей при пропускании концентрата в азотнокислой среде (рН 2) через катионит КУ-2.

Очень удобны в ряде случаев методы выделения технеция, основанные на дестилляции окиси технеция при 550° или дестилляции семивалентного технеция из H_2SO_4 в слабом токе воздуха.

Линкольн с сотрудниками ⁵² и Гленденин ⁵³ выделяли технеций дестилляцией из перхлоратной среды. Для удаления следов молибдена дестилляцию повторяли несколько раз. Однако из перхлоратной среды дестиллируется и рутений в виде RuO_4 . Но он может быть отделен от дистиллята восстановлением спиртом, который осаждает смесь четырех — трехвалентных окислов рутения, которые мало растворимы и не захватывают семивалентного технеция.

Электрохимический метод выделения технеция описан в работе ⁸².

Существенное значение имеют методы отделения технеция от его ближайшего аналога — рения, который часто применяется в исследованиях, как неизотопный носитель технеция.

Существуют следующие методы разделения этих элементов.

1. Смесь Тс и Ре в виде металла или сульфидов перегоняют в токе хлора в виде хлоридов. Из дистиллята Ре отгоняют при 300° в вакууме. Хлорид технеция при этом разлагается, а технеций остается в виде металла ⁸⁴.

2. Технеций и рений можно разделить основываясь на том, что сульфид технеция растворим в 9N HCl , а сульфид рения в этих условиях нерастворим. Применяя многократное осаждение Re_2S_7 сероводородом из 9N HCl , удается полностью отделить рений от технеция.

3. Существует удобный хроматографический метод разделения рения и технеция ⁷⁴. Сульфиды рения и технеция растворяют в NH_4OH и полученный раствор пропускают через колонку с Дауэкс-2 в форме сульфата. Оба элемента удерживаются на смоле, из которой технеций вымывается $0,1\text{ M}$ раствором роданида аммония (при рН 8,3—8,5).

4. Технеций может быть отделен от рения электрохимическим восстановлением на платиновом катоде, при потенциале 1,1 V. Технеций выделяется в виде TcO_2 . Концентрация технеция должна быть не выше 10^{-4} M и ниже концентрации рения ⁶⁰.

5. Для разделения малых количеств радиоактивных изотопов технеция и рения применяют метод, основанный на различии в стабильности фталоцианидных комплексов технеция и рения.

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕХНЕЦИЯ

Как уже отмечалось выше, наиболее долгоживущий изотоп технеция — Tc^{99} имеет чрезвычайно малое сечение активации нейтронами. Это обстоятельство, наряду с исключительной коррозионной устойчивостью металлического технеция, позволяет использовать (и в настоящее время уже используют) этот элемент в качестве конструктивного материала в реакторостроении ⁸⁵. Ингибирующие свойства технеция являются предпосылкой для использования его в точном приборостроении ⁶¹. Весьма вероятно, что технеций может быть использован также в качестве полупроводникового материала.

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. И. Менделеев, ЖРФХО, 1, 60 (1869).
2. S. Kern, Chem. News, 36, 4 (1877).
3. H. Rong, там же, 72, 217 (1895).
4. R. Hermann, J. Pract. Chem., 38, 91 (1846).

5. R. Hermann, Bull. Soc. imp. de Moscow [2], **15**, 105 (1877).
6. M. P. Barriere, Chem. News, **74**, 159 (1896).
7. B. Shopleigh, J. Frac. Inst., **114**, 68 (1897).
8. M. Ogawa, J. Chem. Soc., II, **94**, 952 (1908).
9. B. Skrobal, R. Armon, Chem. Ztg., **33**, 143 (1909).
10. G. G. Boucher, Chem. News, **76**, 99 (1897).
11. F. G. Ruddoer, там же, **76**, 118 (1897).
12. W. Noddock, J. Tascke, Naturwiss., **13**, 5671 (1925).
13. W. Prandtl, Ztschr. angew. chem., **40**, 561 (1927).
14. В. И. Гольдманский, Новые элементы в периодической системе Д. И. Менделеева, Москва, Гостехтеорет, 1955, стр. 89.
15. C. Perrier, E. Segre, J. Chem. Phys., **5**, 712 (1937).
16. Strominger, J. Hollender, G. Seaborg, Rev. of Modern Physics, **30**, 2 (1958).
17. E. E. Motta, G. E. Boyd, Q. V. Lorn, Phys. Rev., **72**, 1270 (1947).
18. O. Hahn, Helv. chim. acta, **36**, № 77, 608 (1953).
19. K. Bainbridge, M. Goldhaber, E. Wilson, Phys. Rev., **84**, 1260 (1951).
20. K. Bainbridge, T. Kenneth, M. Goldhaber, E. Wilson, Phys. Rev., **90**, 430 (1953).
21. Б. С. Дзелепов, О. Е. Крафт, Вестник ЛГУ, Серия мат., физ. и хим., 1955, № 3, 97.
22. R. A. Porter, W. I. McMillan, Phys. Rev., **117**, № 3, 795 (1960).
23. D. H. Byers, R. Stump, там же, **112**, 77 (1958).
24. E. Jacobi, Helv. chim. acta, **31**, 2118 (1948).
25. C. Perrier, E. Segre, Nature, **159**, 24 (1947).
26. E. Segre, C. S. Wu, Phys. Rev., **57**, 552 (1940).
27. C. Perrier, E. Segre, J. Chem. Phys., **7**, N 3, 155 (1939).
28. H. Hoemann, Ztschr., anorg. chem., **211**, 195 (1933).
29. G. T. Seaborg, E. Segre, Phys. Rev., **55**, 808 (1938).
30. В. И. Спицын, А. Ф. Кузина, Атомная энергия, **5**, вып. 2, 141 (1958).
31. W. F. Meggers, B. F. Scribner, J. Res. Nat. Bur. Stand., **45**, 476 (1952).
32. C. E. Moore, Science, **114**, 59, (1951).
33. P. W. Merrill, Science, **115**, 484 (1952); Astrophys. J., **116**, 2166 (1952).
34. H. Hibenet, C. Jager, S. Z. Z wann, Ext. mem. Soc. Roy. Sci., Liege, 1953, Ser. 4, N 13, Fasc. 3, 471.
35. W. Herr, Z. Naturforsch., **9a**, 907 (1954).
36. G. E. Boyd, O. V. Larson, O. V. Anders, J. Phys. Chem., **60**, 707 (1956).
37. А. Валь, Н. Боннер, Использование радиоактивности при химических исследованиях, ИЛ, Москва, 1954, стр. 150.
38. J. Flagg, W. J. Bleidner, J. chem. Phys., **13**, 269 (1945).
39. G. W. Parker, J. Reed, J. W. Rugh, U. S. Atomic Energy Commission Document, 2043 (1949).
40. S. Fried, J. Am. Chem. Soc., **70**, 442 (1948).
41. G. E. Boyd, J. W. Cobble, G. M. Nelson, W. T. Smith, там же, **74**, 556 (1952).
42. R. Mooney, Phys. Rev., **72**, 1269 (1947).
43. G. E. Boyd, Q. V. Larson, E. E. Motta, J. Am. Chem. Soc., **82**, N 4, 809 (1960).
44. R. Mooney, Acta cryst., **1**, 161 (1948).
45. J. W. Cobble, S. M. Nelson, G. W. Parker, W. T. Smith, G. E. Boyd, J. Am. Chem. Soc., **74**, 1852 (1952).
46. L. Burkhardt, W. Peed, B. Saunders, Phys. Rev., **73**, 347 (1949).
47. P. Marmier, J. Blaser, P. Preiswerk, P. Scherrer, Helv. Phys. Acta, **22**, 155 (1949).
48. G. Rogosa, W. Peed, Phys. Rev., **100**, 1763 (1955).
49. J. G. Daunt, J. W. Cobble, там же, **92**, 507 (1953).
50. C. M. Nelson, G. E. Boyd, W. C. Smith, J. Am. Chem. Soc., **76**, 348 (1954).
51. Ю. Б. Герлит, Ф. И. Павлоцкая, С. С. Родин, Химич. наука и пром., **4**, № 4, 465 (1959).
52. D. L. Lincober, W. H. Sullivan, Nat. Nuclear Energy Ser., Div. P. P. R. The Fission Products, 1951, Book III, стр. 778.
53. L. E. Glendenin, Nat. Nuclear Energy Ser., P. P. R. The Fission Products, 1951, Book III, 1936 стр.
54. N. F. Hall, D. H. Johnes, J. Am. Chem. Soc., **75**, 5787 (1953).
55. J. C. Hackney, Chem. Educ., **28**, N 4, 186 (1951).
56. R. Rusey, O. Larson, U. S. Atomic Energy Commission Document ORNL-2584 (1958).
57. J. Sites, C. Baldock, L. Gilpatrick, там же, ORNL-1327 (1952).
58. S. Tribalat, J. Beydon, Anal. Chim. Acta, **8**, 22 (1953).
59. R. M. Sen, Sarm, E. Anders, J. Miller, J. Phys. Chem., **63**, 559 (1959).
60. L. B. Rogers, J. Am. Chem. Soc., **71**, 1507 (1949).
61. G. H. Cartledge, J. Phys. Chem., **59**, 979 (1955).
62. E. Crouthamel, Anal. Chem., **29**, 1756 (1957).
63. A. Melaven, K. Whetsel, Abstr., p. 13, Detroit meeting A. C. S., April 1950

64. J. W. Cobble, W. T. Smith, G. E., Boyd, J. Am. Soc., **75**, 5777 (1953).
65. К. Кнох, S. Tyree, R. Srivastava, V. Norman, J. Bassett, J. Holloway, там же, **79**, 3358 (1957).
66. P. Thompson, U. E. Atomic Energy Commision Document ORNL-2453 (1958).
67. G. Boyd, Q. Larson, E. Motta, там же, Document AECD-2151 (1948).
68. S. Tribalat, Rhenium et Technetium, Paris, 1957.
69. S. Tribalat, J. Beydon, Anal. Chim. Acta, **6**, 96 (1952).
70. М. С. Фадеева, О. Н. Павлова, В. В. Бакунина, Ж. Неорг. Хим., **3**, 165 (1958).
71. В. Д. Нефедов, М. А. Торопова, там же, **3**, 178 (1958).
72. G. Boyd, Q. Larson, U. S. Atomic Energy Commission Document ORNL-2284 (1958).
73. G. Boyd, Q. Larson, там же, Document ORNL-2159 (1956).
74. R. W. Attebery, G. Boyd, J. Am. Chem. Soc., **72**, 4805 (1950).
75. E. H. Hoffman, R. L. Oswalt, L. A. Williams, J. Inorg. and Nucl. Chem. **3**, 49 (1956).
76. Д. И. Рябчиков, Л. В. Борисова, Ж. Анал. Хим., **13**, 155 (1958).
77. K. Kraus, F. Nelson, Proc. Intern. Conf. Peaceful uses of Atomic Energy, Geneva, 1955, **7**, 113 (1956).
78. G. Boyd, O. Larson, J. Phys. Chem., **24**, 1100 (1952).
79. M. Lederer, Anal. Chim. Acta, **12**, 146 (1955).
80. M. Levi, M. Lederer, J. Inorg. Nucl. Chem., **4**, 381 (1957).
81. C. L. Rulfs, W. Meinke, J. Am. Chem. Soc., **74**, 235 (1952).
82. P. T. Barret, Proc. Roy Soc. (London), **A.218**, 104 (1953).
83. А. Ф. Кузина, В. И. Спицын, Ж. Неорг. Хим., **5**, 1006 (1960).
84. J. Beydon, L. Papineau, C. r., **238**, 791 (1954).
85. Science, News Letter, **67**, 117 (1955).

ЛГУ им. А. А. Жданова